(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-198253

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51) Int.Cl.⁶

庁内整理番号 識別記号

FΙ

技術表示箇所

H01J 1/30

B 9172-5E

D 9172-5E

19/24

7354-5E

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平4-235597

(22)出願日

平成4年(1992) 9月3日

(31) 優先権主張番号 特願平3-255240

(32) 優先日

平3 (1991)10月2日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 赤木 裕

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 伊勢 智一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 丸尾 祐二

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外1名)

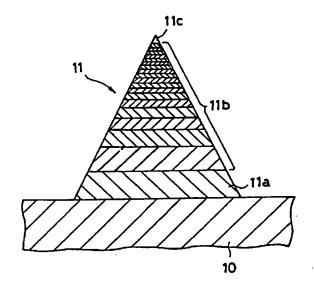
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界放出型電子源

(57)【要約】

【目的】 物理的に安定であって、電気的特性及び機械 的特性に優れ、仕事関数が低い電界放出型電子源を提供 する.

シリコン基板電極10上にはチタン層11a が形 【構成】 成され、チタン層11a 上には、炭素の組成比が上方に向 かって連続的に増加するようにチタン炭化物層11b が形 成され、最上部に炭化チタン層11c が形成されている。 即ち電界放出型冷陰極11は炭化チタン層11c 、チタン炭 化物層11b 及びチタン層11a によって構成される。電界 放出型冷陰極11の製造はチタン (Ti) の金属蒸着源及 び炭化チタン(TiC)の金属炭化物蒸着源を用いた2 源蒸着法によって実施され、金属炭化物の組成比は蒸着 源の蒸着レートを制御することによって制御される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属又は半導体材料で形成された基板電極と、該基板電極上に設けられかつ該基板電極に電気的に接続されている金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物又は金属ほう化物で形成された複数の電界放出型や陰極とを備えた電界放出型電子源であって、前記電界放出型冷陰極を構成する炭素、窒素、酸素又はほう素の組成比が、前記基板電極の近傍から前記電界放出型冷陰極の先端に向かって徐々に増加するように構成されたことを特徴とする電界放出型電子源。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電界放出の原理により電子を放出する電界放出型電子源に関し、特に電界放出型電子源の冷陰極に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、集積回路又は薄膜の分野において 用いられている微細加工技術により、真空中の高電界に おいて電子を放出する電界放出型電子源製造技術の進歩 はめざましく、特に極めて小型な構造を有する電界放出 20 型冷陰極が製造されている。この種の電界放出型冷陰極 は、3極管型の超小型電子管又は超小型電子銃を構成す る主要部品の内、最も基本的な電子放出デバイスであ る。

【0003】多数の電子放出デバイスを含む電界放出型電子源は、例えば微小3極管や薄型表示素子等の構成要素として考案されたもので、電界放出型電子源の動作及び製造方法は、スタンフォード リサーチ インスティチュート (Stanford Research Institute) のシー. エー. スピント (C.A. Spindt) らによるジャーナル オブ 30 アプライド フィジックス (Journal of Applied Physics) の第47巻、12号、5248~5263頁(1976年12月)に発表された研究報告により公知であり、エイチ. エフ. グレイ (H. F. Gray) 等によって米国特許第4,307,507 号及び第4,513,308 号に開示されている。

【0004】図12は、1つの電界放出型冷陰極のみが示された従来の電界放出型電子源を表す。電界放出型や陰極50が、金属又は半導体材料で形成された基板電極51の上に円錐状に形成され、電界放出型冷陰極50の周辺の基板電極51の上には絶縁層52が形成され、更に絶縁層52が良され、更に絶縁層52 40の上にはゲート電極53が積層されている。このような構成において、電界放出型冷陰極50とゲート電極53との間に電圧が印加されると、その間に高電界が発生し、電界放出の原理によって電界放出型冷陰極50より電子が放出される。

【0005】 電界放出型冷陰極50の材料としては、シリコン(Si)の他、タングステン(W)、モリプデン(Mo)等の金属が用いられ、電子放出を発生させるための動作電圧を低減するために電界放出型冷陰極50の形状を最適化等する試みがなされている。

【0006】図13は、他の従来の電界放出型電子源の構成を示している。図12と同様に、電界放出型冷陰極60の周辺の基板電極61の上には絶縁層62が形成され、更に絶縁層62の上にはゲート電極63が積層されている。基板電極61として、半導体又は金属が用いられており、電界放出型冷陰極60の形成位置において、例えば、四角錘の凸状に突出して形成されている。この凸部61aの上には、動作電圧を低減するためにセシウム(Cs)又はランタンへキサボライド(LaBa)等のように仕事関数が低い電界放出型冷陰極被覆層60aが形成されている。即ち、電界放出型冷陰極被覆層60aとの積層構造を有している異放出型冷陰極被覆層60aとの積層構造を有している。

2

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図12に示す従来の電界放出型電子源では、電界放出型冷陰極50としてタングステン(W)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)等の高融点金属を用いた場合、これらの材料は熱的に強くかつ機械的特性に優れているが、仕事関数は、タングステンが約4.3eV、モリブデンが約4.2eVと大きいので、動作電圧が高いという問題点がある。

【0008】他方、図13に示す従来の電界放出型電子源では、電界放出型冷陰極被覆層60aの仕事関数は、セシウム(Cs)を用いた場合約2.1eV、ランタンへキサポライド(LaB。)を用いた場合約2.7eVと小さく、動作電圧を低減することができるが、電界放出型冷陰極被覆層60aの材料と基板電極61の材料との熱膨張率の斧等のために熱的に不安定でありかつ機械的強度も十分でないという問題点がある。更に、電界放出型冷陰極被覆層60aの材料が化学的に活性であるので仕事関数が変化しやすいという問題点がある。また、セレン等の電界放出型冷陰極被覆層60aの材料の電気抵抗が、金属や半導体等の基板電極61に比べはるかに大きいため、両者の間の電気伝導が悪くなり、電子放出が発生しにくくなるという問題点が生じる。

【0009】従って、本発明は上記問題点を解決し、物理的に安定であり、電気的特性及び機械的特性に優れ、 仕事関数が低い電界放出型電子源を提供するものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、金属又は半導体材料で形成された基板電極と、この基板電極上に設けられかつ基板電極に電気的に接続されている金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物又は金属ほう化物で形成された複数の電界放出型冷陰極とを備えた電界放出型電子源であって、電界放出型冷陰極を構成する炭素、窒素、酸素又はほう素の組成比が、基板電極の近傍から電界放出型冷陰極の先端に向かって徐々に増加するように構成された電界放出型電子源が提供される。

50 [0011]

3

[作用] 本発明によれば、電界放出型冷陰極が金属炭化 物、金属窒化物、金属酸化物又は金属ほう化物で形成さ れる。この様に構成された電界放出型電子源では、金属 炭化物、金属窒化物、金属酸化物又は金属ほう化物の仕 事関数がモリプデン(Mo)、チタン(Ti)等の金属 と比較して小さいので電子放出を発生させるための動作 電圧を低減することができる。また、電界放出型冷陰極 の炭素、窒素、酸素又はほう素の組成比が基板から先端 に向かって徐々に増加するような積層構造を形成するこ とにより、基板電極の近傍から先端にかけて電気抵抗が 10 連続的に変化するため、基板電極上に直接冷陰極被覆層 を積層する場合に比べ、冷陰極内部での電気伝導性が改 善される。さらに、積層間の熱膨張差を低く抑えること ができ、電界放出型冷陰極と基板電極との接着性及び熱 的な安定性を向上させることができるので、物理的に安 定であって電気的特性及び機械的特性に優れた電界放出 型電子源を実現することができる。

[0012]

【実施例】本発明による電界放出型電子源の一実施例に ついて図面を参照して説明する。

【0013】図1は、本発明に係る電界放出型電子源の一実施例の電界放出型冷陰極の要部側面断面図である。図2は、本実施例による電界放出型電子源の要部を示す図であり、かつ電界放出型電子源の素子寸法を示す説明図である。

【0014】図1に示すように、シリコン基板電極10上にはチタン層11aが積層されており、チタン層11aの上には、炭素の組成比が連続的に増加するようにチタン炭化物層11bが積層され、更に最上部に炭化チタン層11cが積層されている。この場合、炭化チタン層11c、チタン炭化物層11b及びチタン層11a全体が電界放出型冷陰極11を構成する。

【0015】図2に示すように、電界放出型冷陰極11の 周辺の基板電極10の上には電界放出型冷陰極の周りを囲む様に絶縁圏12が形成され、更に絶縁圏12の上にはゲート電極13が積層されている。ゲート電極層13の上方には真空間隙を介してアノード電極14が形成されている。

【0017】本実施例による電界放出型電子源によれば、仕事関数が小さい金属炭化物で電界放出型冷陰極が構成されたので、後述するように、動作電圧を低減することができる。電界放出型冷陰極11は炭化チタン層11c、チタン炭化物層11b及びチタン層11aが積層された構造を有しているので、チタン層11aと基板10との熱膨 50

張率の差が小さく、また炭化チタン層11c とチタン炭化 物層11b との間、チタン層11a とチタン炭化物11b の間 及びチタン層11a の各層間でも熱膨張率の差が小さいの で、熱的に安定でありかつ機械的強度も十分である。ま た、チタン層11a から先端の炭化チタン層11c にかけて 電気抵抗が連続的に変化するため、冷陰極内部での電気 伝導性が改善される。

【0018】次に、図を参照して上配実施例の電界放出型電子源の製造工程を説明する。

⑦ 【0019】図3は、図1の電界放出型電子源の製造工程を示す側面断面図、図4は、電界放出型冷陰極の詳細な製造方法を示す説明図である。

[0020] 先ず、0.75mm程度の厚さの良導電性 (0.01Q・cm) のシリコン基板電極10の上部表面 が約1100℃で熱酸化され、約0.75 µmの厚さを 有する二酸化シリコン(SiOz)の絶縁層12が形成さ れる。更に、絶縁層12の上に、モリブデン金属により成 る約0.5μmのゲート電極13となる層が電子ピーム蒸 **着又はスパッタによって形成される。次いで、ゲート電** 極13の層の上に厚さ約1μmのレジスト(図示せず)が スピンコートにより強布されて、電子ピームによって直 径約1 μmのスポットパターンが露光される。イソプロ **ピルアルコールで現像され、モリプデン上に直径約1**μ mのスポット開口部が形成される。次に開口部のモリブ デン金属層及び絶縁層が選択的にエッチングされ、直径 約2 µmの円形開口部15が基板電極10の上に形成され る。次いで、レジストが有機溶剤で除去された後フッ酸 でエッチングされ、更にモリプデン金属より成る後にゲ ート電極13となる層がアンダカットされて、図3 (A) に示すような構造が形成される。尚、本実施例ではゲー ト価板13としてモリブデンが用いられたが、同等の性能 を有する金属であればこれに限られるものではない。ま た、絶縁層12として二酸化シリコンが用いられたが、同 等の性能を有するものであればこれに限られるものでは

【0021】次に、図3(A)の構造体が真空蒸着装置内に設置され、構造体のシリコン基板電極10が円形開口部15の軸を中心軸として回転されて、図3(B)の矢印Aに示す斜め上方からアルミニウムがゲート電極13の上に蒸着され、円形開口部15の直径が上方ほど小さくなるようにアルミニウム層16が成膜されて、図3(B)に示すような構造に形成される。

【0022】次いで、円形開口部15を介して、後述するように電界放出型冷陰極材料が電子ピーム蒸着され、シリコン基板電極10上に電界放出型冷陰極11が形成される。この時、図3(C)に示すように円形開口部15を介して電界放出型冷陰極材料を矢印Bに示す方向から電子ピーム蒸すると、電界放出型冷陰極材料の堆積層11dが形成されて円形開口部15の直径が徐々に減少し、やがて円形開口部15が塞がり、結果として円錐状の電界放出

5

型冷陰極11が形成される。したがって、アルミニウム層 16及び堆積層11d を除去することによって、図3 (D) に示すような構造が形成される。尚、本実施例では、約5000個の電界放出型冷陰極11が約 10μ mの間隔で形成された。

【0024】図5に、本実施例による電界放出型電子源と従来例による電界放出型電子源とおける、1索子当たりに換算した電界放出による放出電流即ち放電電流密度と動作電圧との関係を表すグラフを示す。ここで、動作電圧とはアノード電極14と基板電極10との間に印加された電圧である。

【0025】配号A1~A3で示した曲線は本実施例における放電電流密度と動作電圧との関係を示しており、記号A4で示した曲線は従来例の関係を示している。また、記号A1~A4はそれぞれ、電界放出型冷陰極の材 30料として、炭化ジルコニウム、炭化チタン、室化チタン、モリプデンを用いた場合を示している。

【0026】図5に示す関係は、基板電極10の電圧を基準に基板電極10とゲート電極13との間に50Vの正電圧 V2を印加し(図2参照)、アノード電極14と基板電極 10との間の印加電圧V1(動作電圧)を変化させて放電電流を測定することによって得られたものである。この図から明らかなように従来例の関係A4は、動作電圧の関値が約300Vであり、他方、本実施例の関係A1~A3は、動作電圧の関値が約100V~150Vであ 40 る。この動作電圧の大幅な低減化は、電界放出型冷陰極の仕事関数低減によるものである。

[0027] 次に、図を参照して第2の実施例について 説明する。

【0028】図6は、本発明に係る電界放出型電子源の第2の実施例の電界放出型冷陰極31を示す要部側面断面図、図7は、図6の電界放出型電子源の製造工程を示す側面断面図である。

【0029】シリコン製の基板電極30の上には、図6に 示すように電界放出型冷陰極31が形成される場所に、四 50 6

角錘形状の凸部30a が多数に形成されている(図中1つの電界放出型冷陰極を示す)。各凸部30a 上に、同様に四角錘形状の電界放出型冷陰極31が形成されている。尚、凸部30a 及び電界放出型冷陰極31の形状は四角錘形状に限られるものではなく、円錐形状又は後に第3の実施例に示すような表面積を大きくするためにエッジが鋸歯形状を有するものであってもよい。

[0030] 各電界放出型冷陰極31の底部は、チタン暦 31a で形成されており、チタン層31a の上には、炭素の 組成比が連続的に増加するようにチタン炭化物層31b が 形成され、最上部は炭化チタン層31c で形成されてい る。

【0031】次に、図7を参照して図6に示した電界放出型電子源の製造工程を説明する。先ず、厚さが約0.4mmの良導電性(0.01Q・cm)のシリコン基板電極30上を約1100℃で熱酸化し、厚さが約0.2μmの二酸化シリコン(S1O₂)層を形成する。次いで、この層の上にレジストを約1μmの厚さで塗布し、紫外線によって露光した後現像を行いレジストマスク(図示20せず)を形成し、フッ酸及びフッ化アンモニウム混合液により二酸化シリコン層のエッチングを行い酸化シリコンマスク32を形成した後、レジストを有機溶剤で除去し、図7(A)に示すような構造を得る。

【0032】次に、フッ酸、硝酸及び酢酸混合液をエッチャントとして用いエッチングを行うと、シリコン基板電極30上が浸食され、図7(B)に示すように四角錐状の凸部30aが形成される。次いで、フッ酸及びフッ化アンモニウム混合液により酸化シリコンマスク32を除去し、図7(C)に示すように四角錐状の凸部30aが電界放出型冷陸極31の基体として残される。尚、この種の四角錐状の凸部30aは、水酸化カリウム、イソプロピルアルコール等のアルカリ混合液による異方性エッチングやRIE等のドライエッチングによっても形成することもできる。

【0033】電界放出型冷陰極31の基体である凸部30aの上に、スパッタリング法により後述するように電界放出型冷陰極31の材料が成膜され、図7(D)に示すような電界放出型冷陰極31を構成する各層が形成される。尚、スパッタターゲットとしてはチタン等の金属が使用され、反応ガスとしてアルゴン(Ar)、メタン(CH。)等の混合ガスが用いられ、反応性スパッタリングによって炭化チタン(TiC)の薄膜が形成される。

【0034】この場合、反応ガスの混合比を制御することにより、図6に示すように最初にチタン層31a が蒸着され、次に、先端部分に近づくにつれて炭素の比率が高い組成になるように組成比を連続的に変化させてチタン炭化物層31b が成膜され、最後に炭化チタン層31c が電界放出型冷陰極31の最上部に形成される。尚、スパッタターゲットとしては、チタン(Ti)の代わりに、ジルコニウム(Zr)やモリプデン(Mo)、ハフニウム

•. *

(Hf) 等の金属を用いてもよい。また、反応ガスは、 窒化物の場合には窒素やアンモニウム等を用いることが でき、酸化物の場合には酸素を用いることができる。

【0035】次に、図7(E)に示すように絶縁層33及びゲート電極34が四角錐状の電界放出型冷陰極31の周辺のシリコン基板電極30上に形成される。また、更にアノード電極が形成されて(図示せず)、電界放出型電子源の製造工程が終了する。

【0036】この第2の実施例においても、第1の実施例と同様に、動作電圧を低減することができる。

【0037】上記した実施例による電界放出型冷陰極の 製造については、CVD、MOCVD等の気相成長法や 他の成膜方法を使用することが可能であり、また、電界 放出型冷陰極の形状についても四角錐形状に限られるも のではなく、これらの方法によって種々の形状を実現す ることができる。例えば、気相成長法において、炭化チ タンで形成するためには、四塩化チタンとメタンとを反 応させる方法が用いられる。

【0038】最後に、本発明に係わる電界放出型電子源の第3の実施例として、冷陰極が四角錐形状以外の電界 20 放出型電子源の一実施例について図を参照して説明する。

【0039】図8は、本発明に係わる電界放出型電子源 の第3の実施例を示す平面図であり、水晶基板49上にエ ッジが鋸歯形状の冷陰極エミッタ部41と、エッジが直線 のゲート部44とが対向した構造を有する電界放出型電子 源であり、冷陰極エミッタ部41の先端42より電子放出が 起こる平面型の電界放出型電子源である。図9は、本実 施例による電界放出型冷陰極の水平断面構造を示す図8 のA部拡大平面断面図である。エミッタ部の底部にチタ ン (Ti) 層41aがあり、表面に近づくにしたがいしだ いに窒素 (N) 濃度が高くなるチタン窒化物組成変化層 41bの領域があり、最終的に室化チタン(TiN)層41 c が表面にできるような積層構造で冷陰極エミッタ部41 が構成される。図10は、本実施例による電界放出型冷 陰板の垂直方向の断面構造を示す図9の線C-Cにおけ る要部側面断面図である。側面からでも同様に、表面に 近づくにしたがいしだいに窒素濃度が高くなるような構 造が構成される。

【0040】本実施例の鋸歯形状の電界放出型電子額 40は、図8に於いて、冷陰極エミッタ部41の先端42とゲート部44のエッジ45の距離 S_1 が1 μ m、冷陰極エミッタ部の隣合う先端44の間隔 S_2 が5 μ m、冷陰極エミッタ部の先端42と基部43の距離 S_3 が5 μ mであり、図10において、エミッタ部41の厚さ S_4 が0.5 μ mである。

【0041】次に、本実施例の製造方法を説明する。図 11は、図8の電界放出型電子源の製造工程を示す図8 の線B-Bにおける要部側面断面図である。

[0042] はじめに、水晶(SiO2) 基板49上にフ 50 断面図である。

ォトエッチングプロセスにより、平面上に鋸歯形状の後 に冷陰板エミッタの下地部分と成る凸部48を有するパタ ーンを形成し、図11 (A) の構造を得る。次に、パタ ーンの凸部48上にスパッタリング法によりチタンより成 る後に冷陰極エミッタ部と成る層40を形成し、更に、B HF (フッ酸及びフッ化アンモニウム混合液) により水 晶基板のサイドエッチングを行い図11(B)の構造を 得る。次に、アルゴン(Ar)とアンモニア(NHa) 等の混合ガスを用いて、アルゴンガスとアンモニアの流 10 量を制御し、徐々にアルゴンガスに対するアンモニアの 比率が高くなるようにガスの混合比を連続的に変化さ せ、チタン冷陰極材料の窒化反応を約500~900℃ の高温で行い、薄膜冷陰極41の表面に空化チタン (Ti N) 層を形成し、図11 (C) の構造を得る。この場 合、スパッタターゲットは、チタン(Ti)以外にも、 ジルコニウム (Z r) 、モリプデン(M o)等でもよ く、反応性ガスはアンモニアのかわりに、窒素(N₂)

8

【0043】この後、再びフォトエッチングプロセス及びゲート電極の蒸着を行うことによりゲート部44が形成され、図11(D)の構造が得られ、電界放出型電子源の製造工程が終了する。

[0044]

でもよい。

【発明の効果】以上説明したように、本発明による電界 放出型電子源は、金属又は半導体材料で形成された基板 賃板と、この基板電極上に形成されかつ基板電極に電気 的に接続された金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物又 は金属ほう化物で形成された電界放出型冷陰極とを有す るので、電子放出を発生させるための動作電圧を低減す ることができる。また、電界放出型冷陰極の炭素、窒 素、酸素又はほう素の組成比が基板から先端に向かって 徐々に増加するような積層構造を形成することにより、 積層間の熱膨張差を低く抑えることができる。また、基 板電極の近傍から先端にかけて電気抵抗が連続的に変化 するため、基板電極上に直接冷陰極被覆層を積層する場 合に比べ、冷陰極内部での電気伝導性が改善される。さ らに、電界放出型冷陰極と基板との接着性及び熱的安定 性を向上させることができ、物理的に安定であって電気 的特性及び機械的特性に優れた電界放出型電子源を実現 することができる。

【0045】これによって、電子放出電圧が低下され、耐久性の向上した、実用上優れた特性を有する電界放出型電子源が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界放出型電子源の一実施例の電界放出型冷陰極を示す要部側面断面図である。

【図2】本発明に係る電界放出型電子源の1つの電界放出型冷陰極の断面図である。

【図3】図1の電界放出型電子源の製造工程を示す側面 能面図である。

【図4】図1の電界放出型冷陰極の詳細な製造方法を示 す説明図である。

【図5】図1に示した電界放出型電子源と従来の電界放 出型電子源とにおける、電界放出型冷陰極1素子当たり に換算した電界放出による放出電流とゲート電極の印加 電圧との関係を示すグラフである。

【図6】本発明に係る電界放出型電子源の他の実施例の 電界放出型冷陰極を示す要部側面断面図である。

【図7】図6の電界放出型電子額の製造工程を示す側面 断面図である。

【図8】本発明に係る電界放出型電子源の第3の実施例 を示す平面図である。

【図9】図8の電界放出型電子源の水平方向の構造を示 す要部平面断面図である。

10 【図10】図8の電界放出型電子源を示す要部側面断面 図である。

【図11】図8の電界放出型電子源の製造工程を示す例 面断面図である。

【図12】 従来の電界放出型電子源の一例の電界放出型 冷陰極を示す要部側面断面図である。

【図13】従来の電界放出型電子源の他の例の電界放出 型冷陰極を示す要部側面断面図である。

【符号の説明】

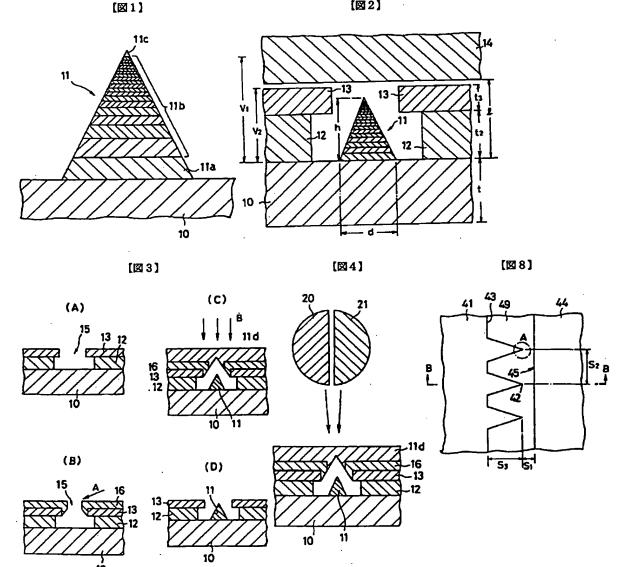
10 10, 30 基板

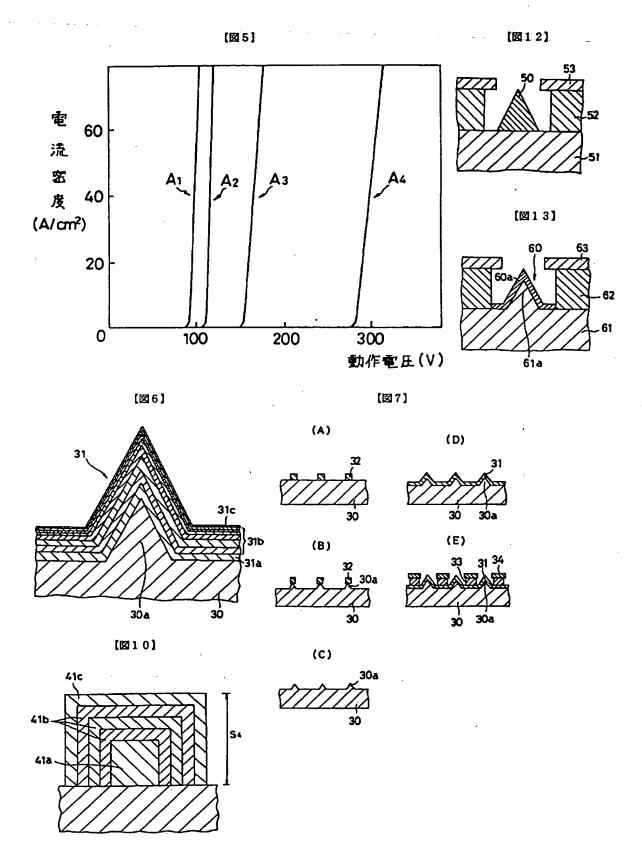
11, 31 電界放出型冷陰極

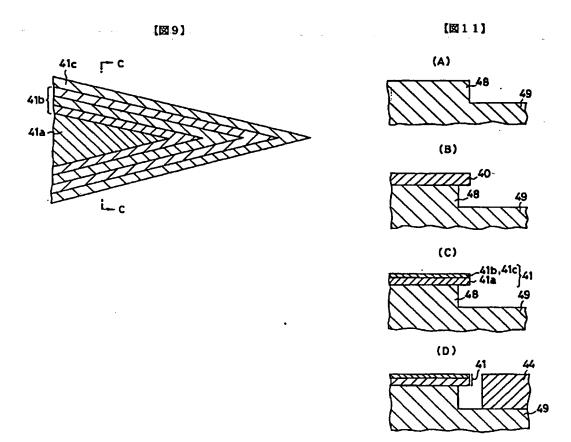
11a, 31a チタン層

11b . 31b チタン炭化物層

[図2]







フロントページの続き

(72)発明者 浦山 雅夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内